

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JP-A-2001-89896

## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A plating method comprising using a plating solution containing an additive satisfying the following conditions:

$$0.005 \times h^2/w < D/\kappa < 0.5 \times h^2/w, \text{ and}$$

$$0.01 \leq \Theta \leq 0.7$$

wherein D is a diffusion coefficient of the additive;  $\kappa$  is a surface reaction rate of adsorption or consumption of the additive; h is a height of a trench or hole; w is the width of the trench or the radius of the hole; and  $\Theta$  is a ratio of (plating film growth rate in the presence of additive)/ (plating film growth rate in the absence of additive), is suitable for forming the plating metal in the trench or hole having the width of 1  $\mu\text{m}$  or less (trench) or the radius of 1  $\mu\text{m}$  or less (hole) without generating voids, and particularly suitable for producing semiconductor devices, which can have a multilayer structure of copper wiring layers formed on a semiconductor substrate by using the plating conditions, wherein at least one layer of copper wiring layers is plated in different conditions from the rest of the copper wiring layers.

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-89896  
(P2001-89896A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int. Cl. C 25 D 7/00	識別記号 F 1 C 25 D 7/00	サブコード (参考) J 4K 024
(21) 出願番号 特願平11-264999	(71) 出願人 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田豊町台四丁目6番地	(72) 発明者 小林 金也 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 佐野 彰洋 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 (74) 代理人 100075096 弁護士 作田 康夫
(22) 出願日 平成11年9月20日 (1999.9.20)	(73) 発明の名称 めっき方法、めっき液、半導体装置及びその製造方法	最終頁に続く

(57) [要約]  
[課題] 半導体におけるめっきプロセスにおいて、幅1  $\mu\text{m}$ 以下の溝もしくは幅1  $\mu\text{m}$ 以下のホール内で電気的にめっきを通行させボイドが生じない添加剤及び製造方法を提供する。  
[解決手段] 高さhで幅wの溝もしくは幅半径wのホールを有する基板上に膜を形成する工程において、添加することにより成膜を阻害する材料 (添加剤) の拡散係数D [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] 及び表面における吸着がしくは消費の反応速度  $k$  [ $\text{m}/\text{s}$ ] の比:  $D/k$ とした時に、下記2個不等式を同時に満足する添加剤及び成膜プロセスを用いる。  
 $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$ 、 $0.01 < \theta \leq 0.7$   
ここで  $\theta$  は同一めっき電位での (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの成膜速度) とする。

図2は、めっき液の濃度、 $k$ 、 $D$ 、 $\theta$ の依存性を示す。

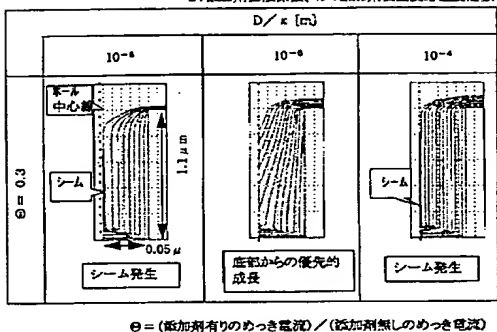


図 2

[特許請求の範囲]  
[請求項1] 高さh [m] で幅w [m] の溝もしくは幅半径w [m] のホール内にめっき金属を形成する工程において、めっき液を添加することによりめっき金属の成膜を阻害する材料 (以下、添加剤と称す。) の拡散係数D [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] 及び表面における吸着もしくは消費の反応速度  $k$  [ $\text{m}/\text{s}$ ] の比を  $D/k$ 、とした時に、  
幅wが1.0  $\times 10^{-4}$  [m] 以下の溝もしくは幅半径wが1.0  $\times 10^{-4}$  [m] 以下のホールをめっき金属により埋め込む工程に、めっき液以下の条件を満たす添加剤を添加することを特徴とするめっき方法、  
 $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$   
かつ、同一めっき電位での (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの成膜速度)、あるいは (添加剤有りのめっき電流) / (添加剤無しのめっき電流) =  $\theta$  が0.01以上、0.7以下、

[請求項2] 請求項1において、  
幅wの溝が0.2  $\times 10^{-4}$  m以下の溝もしくは幅半径wが0.2  $\times 10^{-4}$  m以下のホール内をめっき金属で埋め込む工程に、下記不等式を満足する添加剤をめっき液に含むことを特徴とするめっき方法、  
 $0.05 \times h^2/w < D/k < 0.2 \times h^2/w$   
[請求項3] 請求項2において、同一めっき電位での  $\theta$  が0.3以下、0.05以上となる添加剤を含むことを特徴とするめっき方法、  
[請求項4] 請求項1、2及び3のいずれかにおいて、  
D、 $k$ 、 $\theta$  をモニタリングし、 $D/k$  が  
 $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$   
 $\theta$  が0.01  $\leq \theta \leq 0.7$  の一定範囲内となるように、添加剤の添加量を調整することを特徴とするめっき方法、  
[請求項5] 請求項1、2、3及び4のいずれかにおいて、添加剤の反応速度  $k$  を、めっき金属で構成された電極表面での添加剤の電気化学反応速度に基き決定することを特徴とするめっき方法、  
[請求項6] 高さh [m] で幅w [m] の溝もしくは幅半径w [m] のホール内にめっき金属を形成するめっき液であって、以下の条件を満たす添加剤を有するめっき液、添加剤の拡散係数D [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] 及び表面における吸着もしくは消費の反応速度  $k$  [ $\text{m}/\text{s}$ ] の比を  $D/k$ 、とした時に、  
前記めっき金属の膜により、幅wが1.0  $\times 10^{-4}$  m以下の溝もしくは幅半径wが1.0  $\times 10^{-4}$  m以下のホールを埋め込む場合、  
 $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$   
かつ、同一めっき電位での (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの成膜速度)、あるいは (添加剤有りのめっき電流) / (添加剤無しのめっき電流) =  $\theta$  が0.01以上、0.7以下となる。

[請求項7] 高さh [m] で幅w [m] の溝もしくは幅半径w [m] のホール内にめっき金属を形成する工程において、めっき液の添加剤の濃度D [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] 及び表面における吸着もしくは消費の反応速度  $k$  [ $\text{m}/\text{s}$ ] の比を  $D/k$ 、とした時に、以下を満足するめっき液を用いる半導体装置の製造方法、幅wが1.0  $\times 10^{-4}$  [m] 以下の溝もしくは幅半径wが1.0  $\times 10^{-4}$  [m] 以下のホールをめっき金属により埋め込み、  
 $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$   
かつ、同一めっき電位での (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの成膜速度)、あるいは (添加剤有りのめっき電流) / (添加剤無しのめっき電流) =  $\theta$  が0.01以上、0.7以下となる。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のめっき方法、めっき液、半導体装置の製造方法を用いて製造した半導体装置、  
[発明の詳細な説明]  
[0001]  
[発明の属する技術分野] 本発明は、めっき方法、めっき液、半導体装置、半導体装置の製造方法に関わり、特に、電極及びホールを有する半導体装置の製造におけるめっき方法、めっき液、半導体装置の製造方法及び、これらにより製造された半導体装置に関する。

[0002]  
[従来の技術] 半導体装置へのめっき電極及び埋め込みの公知技術としては、添加剤を利用して、ホールもしくは溝の底部から選択的に膜を成長させ、ホールまたは溝を埋め込む方法が、"Damascene copper electroplating for chip interconnections", P. C. Andricacos et al, IBM Research Development, P. 567-573 V. 01.42 No. 5 SEPTEMBER 1998 (第1の公報) で報告されている。また、添加剤を利用しためっきに関しては、特開平2-104690 (J) 公報、特開平4-358091 (J) 公報がある。

[0003]  
[発明が解決しようとする課題] 半導体装置の集積回路の動作を高速化するために電極底部の膜は、従来のA1配線に比べて、低抵抗の銅配線を利用する方法の開発が本質的に重要となっている。現在、銅配線及びホール埋め込みのめっき技術としては、コスト、埋め込み特性の点から電解めっき技術が有力候補となっている。めっきを埋め込むホール及び溝幅が小さいと膜内にシームあることが生じ抵抗が増加する。  
[0004] このため、めっき液中にめっきを抑制する添加剤を添加することにより、ホール底部からの優先的な膜成長を生じさせ、ボイド、シームが生じないめっき液がある (第1の公知技術)。  
[0005] しかし、添加剤の特性値のみからホール、溝内のボイド及びシームの発生を予測できない。このため添加剤材料を含んだめっき液を用いためっき方法により

実際のホールまたは溝を埋め込み、その形状からめっき液の埋め込み性能を判断する必要がある。また、ホールまたは溝の形状が変わる毎にめっき液の調製や還元化が必要であった。

[0006] さらに、めっき液の埋め込み特性は経時的に変化することがある。この変化を抑制するために、めっき液の埋め込み特性のモニタリングが必要である。従って本発明の他の目的は埋め込み特性に關係する測定する物理量を特定し、埋め込み特性の経時変化を抑制することにある。

[0007] 一方、特開平2-104690号公報、特開平4-358091号公報は、スルーホールを対象として、かつ均一に銅めっきを析出することを目的としているため、本発明とは対象と目的が異なる。

[0008] 本発明の目的は、体系に対称した物理性条件を有する添加剤を含むめっき液、めっき液、半導体装置の製造方法及び、これらにより製造された半導体装置を製造することにある。これにより、ボイド及びシームの発生を抑制することができる

[0009]

[課題を解決するための手段] 本発明では、高さ $h$  [m] で最小時の幅が $w$  [m] の溝もしくは最小時の半径が $w$  [m] のホール内にめっき金属を形成する工程において、添加剤 (添加することにより成膜を阻害する材料) の拡散係数 $D$  [m<sup>2</sup>/s] 及び表面における吸着もしくは消費の反応速度 $k$  [m/s] の比を $D/k$ 、とした時に、前記溝の形成を、幅 $1\mu\text{m}$  ( $1.0^{-4}$  [m]) 以下の溝もしくは直径 $1\mu\text{m}$  ( $1.0^{-4}$  [m]) 以下のホールを埋め込むために、下不等式を満足し、 $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$  かつ、同一めっき電位での (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの成膜速度)、あるいは (添加剤有りのめっき電流) / (添加剤無しのめっき電流) =  $\Theta$  が $0.01$  以下、 $0.7$  以下となることを特徴とする。

[0010] さらに本発明は最小時の幅が $0.2\mu\text{m}$  ( $0.2 \times 10^{-4}$  [m]) 以下の溝もしくは最小時の半径が $0.2\mu\text{m}$  ( $0.2 \times 10^{-4}$  [m]) 以下のホールをめっき金属で埋め込むために、下不等式を満足する添加剤をめっき液へ含むことを特徴とする。

[0011]

$0.05 \times h^2/w < D/k < 0.2 \times h^2/w$  これに加え、同じめっき電位での $\Theta$ が $0.3$  以下、 $0.1$  以上となる添加剤を含むことを特徴とする。

[0012] また、本発明では、常時あるいは不連続的に $D$ 、 $k$ 、 $\Theta$ をモニタリングし、 $D/k$ が $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$  及び $\Theta$ が $0.01 \leq \Theta \leq 0.7$  の一定範囲内となるように、添加剤の添加量を調整することを特徴とする。

[0013] また、本発明は、添加剤の反応速度定数 $k$ を、めっき金属で形成された電極表面での添加剤の電

気化学反応速度電気化学反応速度に基づき決定することを特徴とする。

[0014] また、本発明は、上記発明中であらなくとも一つの添加剤を含むめっき液及び成膜方法で製造した半導体装置を特徴とする。

[0015]

[発明の実施の形態] 高さ $h$  [m] で最小時の幅が $w$  [m] の溝もしくは最小時の半径が $w$  [m] のホール内にめっき金属を形成する工程において、添加することにより成膜を阻害する材料 (添加剤) の拡散係数 $D$  [m<sup>2</sup>/s] (秒) 及び表面における吸着もしくは消費の反応速度 $k$  [m/s] (秒) としての時に、 $0.005 \times h^2/w < D/k$  (拡散係数) /  $k$  (表面反応速度)  $< 0.5 \times h^2/w$  の範囲にある $D$ 、 $k$ をもつ添加剤と成膜条件を利用することにより、添加剤の濃度分布は、図3で示した範囲の分布となる。この様な分布とすることにより、添加剤が入り口のみに極端に局在することによる底部でのボイド、シーム発生を回避できる。また、均一にホールもしくは溝内に行き渡るこれがないので、シームが発生することも回避できる。これに加え、同一めっき電位での (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの成膜速度)、あるいは (添加剤有りのめっき電流) / (添加剤無しのめっき電流) =  $\Theta$  が $0.01$  以上、 $0.7$  以下とすることができ、ボイド、シームが存在しないめっき金属ができる。

[0016] 上記の $D$ 、 $k$ 、 $\Theta$ は、電気化学的な手法により測定可能である場合が多い。 $D$ の測定にはマイクロ電極法が有効である。例えば、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [7.0g/l]、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  [5.0ml/l]、 $\text{Cl}^-$  [6.0ppm] の銅めっき液に添加剤Aを加えホールおよび溝の埋め込み性を向上させる場合を考える。

[0017] 前記銅めっき液から硫酸銅を除いた、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  [5.0ml/l]、 $\text{Cl}^-$  [6.0ppm] の液の中に、 $2\text{mmol/l}$  (=  $2 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ) の添加剤Aを加えた液を測定液とする。参照液として $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 電極、封蝕として $\text{Pb}$ 電極を用い、 $\phi 15\mu\text{m}$ 程度の $\text{Pt}$ マイクロ電極を作用極 (測定電極) として測定する。測定する電位範囲としては、作用極上で、測定液である水の分解反応、あるいは添加剤Aの還元反応、あるいは通常の、 $+1.0 \sim -0.3\text{V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) である。添加剤Aが電気化学的に活性な物質で、この電位範囲で酸化・還元反応を生じれば、その電流値から $D$ が測定可能である。測定される電流の絶対値 $I$ は、反応電子数 $n$ 、フアラデー定数 $F$ 、濃度 $C$  [mol/m<sup>3</sup>]、作用電極半径 $a$  [m] を用いて  $I = 4nFCDa$  となる。この式を用いて、測定された電流値より拡散定数 $D$ を求めることが可能である。ここで、反応電子数 $n$ は、別途電気化学的に測定可能である (例えば、電気化

学測定法 [1] 巻、p. 150~168、技報堂出版 (株)、1984年)。

[0018] 電気化学的に活性ではない場合には、アイソテラフ法など、他の手法を用いて $D$ を測定する。

[0019]  $k$ は作用極として $\phi 3\text{mm}$ 程度の $\text{Cu}$ 電極を用いて、電気化学的に測定可能である。めっき液として、 $D$ を測定する場合と同様に考える。めっき液を測定液とし、実際にめっきを行う電流密度での $\text{Cu}$ 電極の反応電位 (めっき電位) を測定する。次に、測定液を、銅めっき液から硫酸銅を除いた、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  [5.0ml/l]、 $\text{Cl}^-$  [6.0ppm] の液の中に、 $2\text{mmol/l}$  (=  $2 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ) の添加剤Aを加えた液とする。予め測定しておいた $\text{Cu}$ 電極上でのめっき電位付近で、電位掃引速度を十分に遅くし、定常分極曲線を測定する。めっき電位で、 $\text{Cu}$ 電極上で添加剤Aが定常的に還元あるいは酸化される電流の絶対値を $I'$  [A] とする (図4参照)。この時めっき電位より絶対値が大きい側で、最初、電流がほぼフラットとなる電流の絶対値を $I''$  [A] とすると、 $k$ は $I'/I''$  [A] と $I''$  [A] と濃度 $C$ を用いて下式より求めることができる。 $\text{Cu}$ 電極の面積を $S$ とすると $k$ は下式から求めることができる。

[0020]  $k = S / (F n C / I' - F n C / I'')$   $\Theta$ を求めるには、まず、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [7.0g/l]、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  [5.0ml/l]、 $\text{Cl}^-$  [6.0ppm] の銅めっき液に添加剤Aを所定量添加した場合、めっき電位を予め求める。その後、前記 $C$ をめっき液から添加剤Aを除いた、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [7.0g/l]、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  [5.0ml/l]、 $\text{Cl}^-$  [6.0ppm] の銅めっき液で、予め求めためっき電位での電流値を求め、添加剤を含む場合と、含まない場合の比を計算することで行われる。

[0021]  $\Theta =$  (添加剤有りのめっき電流) / (添加剤無しのめっき電流)である。図5の電流電圧曲線では $\Theta = 1/10$ から求められる。

[0022] 本発明の実施例では、これらの $D$ 、 $k$ 、 $\Theta$ を一定の範囲内にすること、 $1\mu\text{m}$ 以下の幅の溝、あるいは $1\mu\text{m}$ 以下の直径のホールを埋め込み可能なめっき液およびめっき方法を提供すること、以下の実施例では具体的な物質で例示するが、これはあくまで例示であり、下記以外の物質においても、 $D$ 、 $k$ 、 $\Theta$ が本発明の範囲内にある場合には、本発明を実施可能である。

[0023] また、 $D$ 、 $k$ 、 $\Theta$ といった、めっき液中での添加剤の物理性が測定でき、めっき材料基板のホールや溝の形状及び解イオン濃度、析出の電気伝導度、電流と電圧の関係、電流密度が規定されると、あるめっき条件下でのめっき液の成長過程をシミュレーションすることが可能となる。本シミュレーションでは電界解析、銅イオンの拡散方程式、添加剤の拡散方程式の偏微分解析に

より、溝、ホールの各位置でのめっき成長速度を計算できる。従って、本発明ではシミュレーション結果を用いて実施例の効果を証明する場合もある。

[0024] 以下、さらに具体的な実施例を用いて説明する。

[0025] [実施例] 実施例ではめっき液、評価基板を用いた。

[0026] 「めっき液」は以下を含む。

[0027]  $\cdot \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [7.5g/l]

$\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  [1.09ml/l]

$\cdot \text{Cl}^-$  [6.0ppm]

・実験に用いる添加剤：必要に応じて各種添加剤、濃度を用いた。

[0028] また、「評価基板」は、絶縁層にイオンエッチングによりホール、溝 (詳細下記) が加工されており、銅の拡散防止層としてタンタルを厚み $5.0\text{nm}$ スバツタ法で形成し、電気銅めっきのジンド層として銅を厚み $1.00\text{nm}$ スバツタ法により形成したシリコン基板である。大きさは $8\text{インチ}$ である。ホールは、底部で $\phi 0.18\mu\text{m}$ で $\phi 1.0\mu\text{m}$ まで約 $0.05\mu\text{m}$ 傾みで直径を変化させた。ホールの深さは $1.1\mu\text{m}$ 。

[0029] ・溝としては、幅 $0.18\mu\text{m}$ で $1.0\mu\text{m}$ まで約 $0.05\mu\text{m}$ 傾みで幅を変化させた。溝の深さは $1.1\mu\text{m}$ である。

[0030] [実施例1] 添加剤としてJanus Green Bを用い、めっき液中に $1.2\text{ppm}$ 添加した。マイクロ電極により拡散定数を測定した結果 $D = 3.86 \times 10^{-10}$  [m<sup>2</sup>/sec] であった。また、反応速度定数 $k$ は $2.03 \times 10^{-4}$  [m/sec] であった。従って、 $D/k = 1.9 \times 10^{-4}\text{m}$ である。

[0031] 本実施例の評価基板では $h = 1.1 \times 10^{-4}$  [m]、溝の最小時の幅 $w = 0.18 \times 10^{-4}$  [m] であるので、 $h^2/w = 6.72 \times 10^{-4}$  となる。 $0.005 \times h^2/w = 3.36 \times 10^{-4}$ 、 $0.5 \times h^2/w = 3.36 \times 10^{-4}$  である。従って、本実施例で用いた添加剤Janus Green Bは、 $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$  という条件範囲を満足する。

[0032] またホールの最小時の半径 $w = 0.09 \times 10^{-4}$  [m] であるので、 $0.005 \times h^2/w = 7.72 \times 10^{-4}$ 、 $0.5 \times h^2/w = 7.72 \times 10^{-4}$  である。よってホールの場合は $0.005 \times h^2/w < D/k < 0.5 \times h^2/w$  という条件範囲を満足する。

[0033] このめっき液を用いて、電流密度 $10.0\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $2.0$ 分間めっきした場合の溝底断面の写真を図7(a)に示した。写真から明らかに、銅は溝の底部で厚く、溝の入り口付近では薄くなっていることが分かる。このことから、本実施例のめっき液では、溝底部からのめっきの優先的な成長が実現できることがわか

った。  
 【0034】更に、同条件でめつき時間を4分とした場合に、評価基板の各直径のホール500個、各幅の溝200本ずつを断面から観察した結果、めつき充填が不十分な場合に発生するボイドや、筋状の空洞のシームは全く見られなかった。

【0035】以上より、 $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$  という範囲を満足する添加剤をめつき液中に添加することで、ホールあるいは溝底部からのめつき金属の優先的な成長が実現でき、基板内のホールあるいは溝を、ボイド等が発生することなく、完全に充填できるという、本実施例の効果を確認できた。

【0036】【比較例1】添加剤として、Methylene Blueを用いて、実施例1と同様の実験を行った。尚、濃度は実施例1と同様1.2ppmとした。

【0037】電気化学的な測定の結果、Methylene Blueの拡散定数は  $D = 2.64 \times 10^{-10} \text{ [m}^2/\text{sec]}$  であり、反応速度定数  $k = 0.94 \times 10^{-1} \text{ [m/sec]}$  であった。従って、 $D / k = 2.8 \times 10^{-9} \text{ m}$  と求められた。

【0038】Methylene Blueでは  $D / k$  が  $0.5 \times h^2 / w = 3.36 \times 10^{-9} \text{ m}$  よりも大きく  $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$  という範囲を満足していない。またホールの場合も、 $D / k$  が  $0.5 \times h^2 / w = 7.72 \times 10^{-9} \text{ m}$  であり、 $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$  という範囲を満足していない。このめつき液を用いて、電流密度  $1.00 \text{ A/m}^2$  で、20秒間、評価用基板にめつきしたところ、溝底部からのめつきの優先的な成長が実現できず、めつき量は溝の入り口から底部まで、ほぼ均一な厚みであった。

【0039】更に、同条件でめつき時間を4分とした場合に、評価基板の各直径のホール500個、各幅の溝200本ずつを断面から観察した結果、めつき充填が不十分な場合に発生するボイドや、筋状の空洞のシームが、ほぼ全てのホールと溝で観察され、本比較例のめつき液およびめつき方法は、ホールや溝の隅め込みに適していないことがわかった。これは、本比較例で使川しためつき液の添加剤が、 $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$  という範囲を満足する特性を有していないためである。

【0040】【実施例2】実施例1と同様の実験装置を用い、添加剤として James Green 8 を用いた場合に、 $\Theta$  = (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの場合の成膜速度) を変化させた実施例を以下に示す。

【0041】 $\Theta$  を下記の様に評価する。カソード電位を一定とした時の添加剤有り無しのカソードの電流をそれぞれ1.10としたとき、 $\Theta = 1 / 1.0$  となる。図5から、添加剤が1.2ppmの時は  $\Theta = 0.66$  と読み取れる。添加剤が1ppmの時は  $\Theta = 0.99$  であった。  
 【0042】本発明によると添加剤濃度が1.2ppmの場合

は  $0.1 \leq \Theta \leq 0.7$  となる。一方、1ppmの添加剤濃度の場合、 $\Theta = 0.99$  となり上記不等式の条件を満たさず、底部からの優先成長は期待できない。計算シミュレーション (図6) 及び実験の成膜実験 (図7) においても、添加剤1ppmではコンソールド型め込みであるのに対して添加剤濃度1.2ppmでは底部からの優先成長が起きていることが分かる。最終的隅め込んだ後に、前者はシームが発生し、後者はシーム無しであることが判明した。

【0043】この様に、 $0.1 \leq \Theta \leq 0.7$  とすることにより、底部からの優先成長が実現でき、シーム無しで隅め込み可能であることが分かる。また、実験形状と解析結果が良く対応していることから、シミュレーションによる予測の妥当性が確認できた。

【0044】【実施例3】計算シミュレーションにて、下記ホール、溝の隅め込み形状を計算した。斜イオン濃度、槽媒の電気伝導度、電流と電圧の関係、電流密度は実施例1の実験条件と同一にした。また、めつき金属を隅め込むホール及び溝として下記形状を用いた。

【0045】・ホール：底部で  $\phi 0.1 \mu\text{m} \sim \phi 0.2 \mu\text{m}$  まで約  $0.02 \mu\text{m}$  刻みで直径を変化させた。深さ  $1.1 \mu\text{m}$ 。

【0046】・溝： $\phi 0.1 \mu\text{m} \sim \phi 0.2 \mu\text{m}$  まで約  $0.02 \mu\text{m}$  刻みで幅を変化させた。深さ  $1.1 \mu\text{m}$ 。

【0047】添加剤条件としては  
 $D / k = 0.001 h^2 / w \sim 0.01 h^2 / w$  までは  
 $0.002 h^2 / w$  間隔、 $0.01 h^2 / w \sim 1.0 h^2 / w$  までは  $0.01 h^2 / w$  間隔にて計算した。

【0048】 $0.01 \leq \Theta \leq 0.1$  までは  $0.01$  間隔、 $0.1 < \Theta \leq 1.0$  までは  $0.1$  間隔、本発明では、ホールの場合、最小半径が  $0.05 \mu\text{m}$  であるため  $h^2 / w = 2.4 \times 10^{-9} \text{ m}$  と求められ  $0.005 \times h^2 / w (= 1.2 \times 10^{-9} \text{ m}) < D / k < 0.5 \times h^2 / w (= 1.2 \times 10^{-9} \text{ m})$  及び  $0.01 \leq \Theta \leq 0.7$  にてシーム無しで隅め込めることが期待できる。

【0049】溝の場合、最小幅が  $0.1 \mu\text{m}$  であるため、本実施例の条件は  $0.005 \times h^2 / w (= 0.6 \times 10^{-9} \text{ m}) < D / k < 0.5 \times h^2 / w (= 0.6 \times 10^{-9} \text{ m})$  と  $0.01 \leq \Theta \leq 0.7$  の条件である。実験のシミュレーションの計算結果の一例を図2に示す。図2には半径  $0.05 \mu\text{m}$  のホールにおいて、 $D / k = 10^{-9} \text{ m}$ 、 $10^{-9} \text{ m}$  の場合を示している。本実施例では、 $D / k = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$  の条件のみ、 $2.0 \times 10^{-9} \text{ m} < D / k < 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}$  の条件を満足し、シーム、ボイド無しで、ホールを隅め込み可能である。一方、図2のシミュレーションにおいても、 $D / k = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$  の場合のみシーム、ボイド無しで隅め込めるが、 $D / k = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ 、 $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$  であり、シームが発生していることが分かる。さらに  $\Theta = 0.7$  の場合 (図3) も同様の結果を得ている。全計算結果から本条件で  $\phi 0.1 \mu\text{m}$

〜  $\phi 2.0 \mu\text{m}$  のホール及び溝をシーム、ボイド無しで隅め込めた。

【0050】ここで、図3、図2の  $D / k = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$  の場合を比較すると、 $\Theta = 0.3$  の方が  $0.7$  にくらべ、ホール中央部まで全て隅め込む時間が短いことが分かる。同様の計算結果から、 $0.05 \times h^2 / w < D / k < 0.2 \times h^2 / w$ 、 $0.05 \leq \Theta \leq 0.3$  の方が、ホール及び溝の中央部まで全て隅め込むまでのめつき時間  $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$  及び  $0.01 \leq \Theta \leq 0.1$  の条件に比較して、短時間でむことが判明した。このため最小ホール直径成いは溝幅が  $0.2 \mu\text{m}$  以下の場合、めつき隅め込み時間を削減できる点から  $0.05 \times h^2 / w < D / k < 0.2 h^2 / w$ 、 $0.05 \leq \Theta \leq 0.3$  の条件の方が、より望ましい。

【0051】さらに、本計算から、最小のホール直径成いは溝幅が  $0.16 \mu\text{m}$  以下の場合、 $0.07 \times h^2 / w < D / k < 0.1 \times h^2 / w$  の方が  $0.05 \times h^2 / w < D / k < 0.2 h^2 / w$  に比較して、ホール及び溝の中央部まで全て隅め込むまでのめつき時間が、短くてむことが判明した。このためホール直径成いは溝幅が  $0.16 \mu\text{m}$  以下の場合、 $0.07 \times h^2 / w < D / k < 0.1 \times h^2 / w$  の条件の方がさらに望ましい。

【0052】【実施例4】本発明の実験の半導体装置の製造工程の適用に関する実施例を図8及び図9を用いて、説明する。図8の隅めつき装置では、アノード1と半導体ウエハ2が配置されているカソード3及び溝4に配置され、めつき液3がめつき液循環用モータ5により装置内で循環、攪拌されている。めつき条件は実施例1と同様とする。電流・電圧特性は外部配置の電流・電圧装置4にて制御されている。めつき液をサブリングしてその特性を測定及び添加剤を添加する装置6がめつき液の循環系の途中に配置されている。

【0053】ここで、図9における半導体ウエハ上の絶縁材7をエッチング等の加工技術によりホール8及び溝9を生成する。ホール内に溝のシード層がある。これらホール及び溝の溝内に液をめつきする。図9はめつき金属を隅め込むホールの構造である。wはシーム、ボイド無しで隅め込む隅め込むホールの最小半径wである。ホール入り口から底面にかけて、最小半径がwである。wとして底面の半径とする場合がある。ホールが完全な円でない場合は、断面が同一となる円の半径で近似する。添加剤の  $D / k$  の範囲は  $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$  に  $0.01 \leq \Theta \leq 0.7$  の条件を満足する添加剤を含んだめつき液及び成膜液により、これらホール及び溝をシーム及びボイド無しで隅め込める。このJames Green B、Basic Blue 3、Diazine Black、Methyl Violet 2B、Tetranitro Blue Tetrazolium chlorid hydrate、2,3,5-Trifluoromethyl-2H-tetrazolium chloride、Basic Red 12、Spirin-all、シアニン色素の一部類以上の添加剤を含んだめつき液を用いる。こ

のめつき液による隅めつきプロセスを利用し、ホール及び電極溝を斜により隅め込んだ半導体装置は、従来のA1を用いた場合に比較して、真抵抗化しており動作速度を向上できる。

【0054】【実施例5】図8のめつき装置では、めつき液を循環させているが、めつき液の特性測定・添加剤添加装置6にて、循環しているめつき液の一部を隅めつきプロセスの途中で、連続的もしくは断続的にそのめつき液をサブリングする。

【0055】サブリングしためつき液から上記実施例と同様の方法に基づき、 $D$ 、 $k$ 、 $\Theta$  を求める。このとき、 $D / k$  と  $\Theta$  が  $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$ 、 $0.01 \leq \Theta \leq 0.7$  の範囲内の初期設定値から、変化した場合、添加剤を含んだめつき液の交換あるいは、めつき液特性測定・添加剤添加装置6からの添加剤の追加により、 $D / k$  と  $\Theta$  の値を初期設定値に戻す。

【0056】これにより、半導体装置内のホールと電極溝隅め込み特性の動的変化を抑制でき、半導体装置の信頼性及び半導体装置製造の歩留まりが向上できる。

【0057】【実施例6】銅、銀、金、ルテチウム (Ru)、白金、ニッケル、鉄、コバルトの一部類以上を含むめつき金属をホール及び溝をシーム、ボイド無しで隅め込む際に、 $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$ 、 $0.01 \leq \Theta \leq 0.7$  の条件を満足する添加剤を含むめつき液を用い、このめつき液を用いためつきを半導体装置の製造に活用する。

【0058】以上述べたように、成さずで幅wの溝もしくは半径wのホールを有する基板上に膜を形成する工程において、添加することにより成膜を阻害する材料 (添加剤) の成膜係数  $D \text{ [m}^2/\text{s]}$  及び表面における吸着若しくは消費の反応速度  $k \text{ [m/s]}$  の比  $D / k$  とした時に、下記2個不等式を同時に満足する添加剤及び成膜プロセスを用いる。

【0059】 $0.005 \times h^2 / w < D / k < 0.5 \times h^2 / w$ 、 $0.01 < \Theta \leq 0.7$

ここで  $\Theta$  は同一めつき液での (添加剤有りの成膜速度) / (添加剤無しの成膜速度) とする。

【0060】これにより、半導体におけるめつきプロセスにおいて、幅  $1 \mu\text{m}$  以下の溝もしくは幅  $1 \mu\text{m}$  以下のホール内で優先的にめつきを進行させボイドが生成しない添加剤及び成膜液を提供できる。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、半導体における隅めつきプロセスにおいて、幅  $1 \mu\text{m}$  以下の溝もしくは幅  $1 \mu\text{m}$  以下のホール内で優先的にめつきを進行させシーム、ボイドが生成しないめつき液及びめつき方法、半導体製造方法を提供することができ。

【0062】また本発明によれば、半導体における隅めつきプロセスにおいて、常時あるいは不連続的に添加剤の成膜係数 ( $D$ )、表面反応速度 ( $k$ ) 及び (添加剤有

りのめっき電流) / (添加剤無し時のめっき電流) =  $\Theta$  をモニタリングし、 $D/\kappa$  及び $\Theta$ が一定範囲内となるように、添加剤の印加量を調整することにより、めっき特性の時間的変化を抑制し、めっき特性を維持できる。

[0063] 上記添加剤を用いためっき液、めっきプロセスによりめっきした銅をホール及び配線として利用することにより、従来A1配線にくらべ、配線抵抗を低くできる。これにより、次世代半導体装置の動作速度を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例における添加剤の濃度分布のD (添加剤の拡散係数) /  $\kappa$  (添加剤の表面反応速度) 依存性及びめっき時に底部から優先的成長が起きる場合のD /  $\kappa$  の範囲を示したものである。

【図2】 本発明の実施例における半径0.05  $\mu\text{m}$ 、高さ1.1  $\mu\text{m}$ のホール埋め込み形状のD (添加剤の拡散係数) /  $\kappa$  (添加剤の表面反応速度)、依存性を示したものである。 $\Theta =$  (添加剤行りのめっき電流) / (添加剤無し時のめっき電流) = 0.3。

【図3】 本発明の実施例における半径0.05  $\mu\text{m}$ 、高さ1.1  $\mu\text{m}$ のホール埋め込み形状のD (添加剤の拡散係数) /  $\kappa$  (添加剤の表面反応速度)、依存性を示した

ものである。 $\Theta =$  (添加剤行りのめっき電流) / (添加剤無し時のめっき電流) = 0.7。

【図4】 本発明の実施例の添加剤分子Ienus GreenBの表面上の電流・電圧曲線測定図である。

【図5】 本発明の実施例において、濃度が12 ppmの添加剤Ienus GreenBを含んだめっき液を利用した場合と含まない場合の、銅めっき電流・電圧曲線測定図である。

【図6】 本発明の実施例の添加剤分子Ienus GreenBを含んだめっき液での銅めっき埋め込み形状のシミュレーション結果である。

【図7】 本発明の実施例の添加剤分子Ienus GreenBを含んだめっき液での銅めっき埋め込み形状のSEM断面写真の結果である。

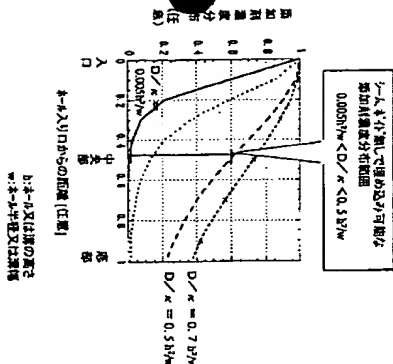
【図8】 本発明の実施例の半導体製造への適用時にける銅めっき装置である。

【図9】 本発明の実施例の半導体製造への適用時にける銅配線及びホールである。

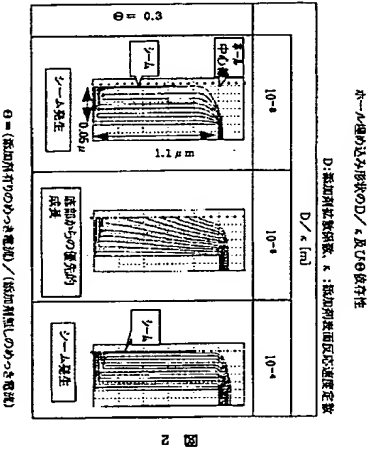
【符号の説明】

- 1...アノード、2...半導体ウエハ、3...めっき液、4...電源・制御装置、5...めっき液循環用モーター、6...めっき液特性測定・添加剤添加装置、7...絶縁材、8...ホール、9...配線溝。

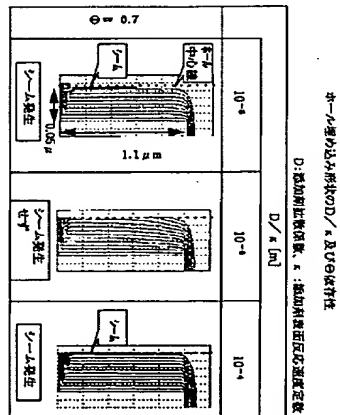
【図1】



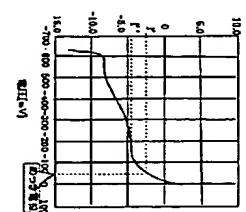
【図2】



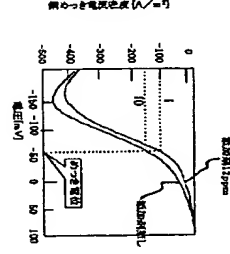
【図3】



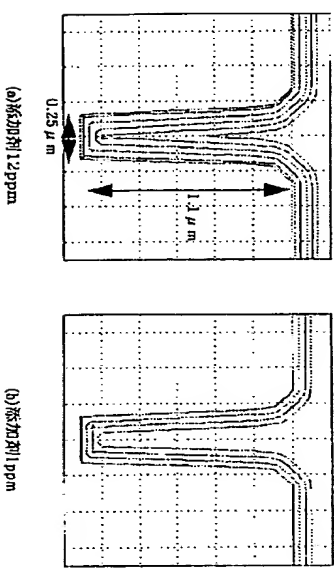
【図4】



【図5】

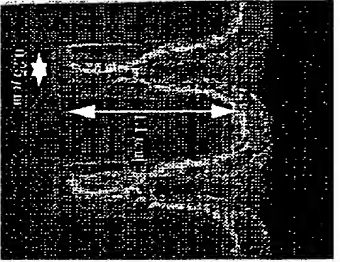


【図6】



【図7】

☑ 7



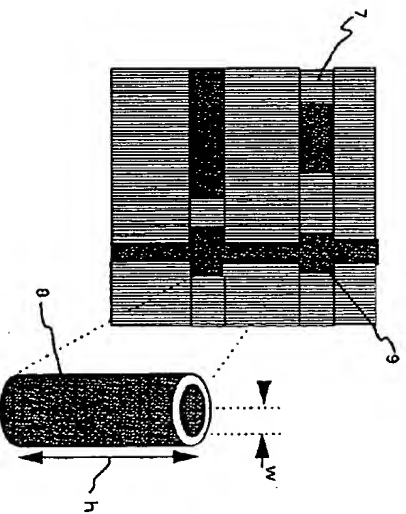
(a)添加剤12ppm



(b)添加剤1ppm

【図9】

☑ 9



フロントページの続き

(72)発明者 坂橋 武之

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者

堀田 登志雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 赤星 晴夫

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者

森田 晋一

東京都青森市新町六丁目16番地の3 株式

会社日立製作所デバイス開発センター内

Fターム(参考)

4R024 AA03 AA04 AA09 AA10 AA11

AA12 AB01 AB02 AB15 BB11

BB12 BC10 CA02 CA05 CA16

CA16

